UEBER DIE

PRODUCTE DER TROCKENEN DESTILLATION VON PARAOXYBENZOËSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION,

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT LEIPZIG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

ARTHUR KLEPL

AUS DRESDEN.

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545804_0030

Die Paraoxybenzoësäure wurde vor 20 Jahren im Kolbe'schen Laboratorium (in Marburg) gleichzeitig und von einander unabhängig von Constantin Saytzeff[1]) und von Georg Fischer[2]) entdeckt, von ersterem aus Anissäure gewonnen, von letzterem aus der von ihm auch entdeckten und „Paranitrobenzoësäure" genannten Verbindung. Beide beobachteten, dass die Paraoxybenzoësäure in der Hitze schmilzt und in Phenol und Kohlensäure zerfällt.

Später haben Hlasiwetz und Barth die Paraoxybenzoësäure trocken destillirt.[3]) Sie erhielten einen braunen, geblähten Rückstand, welchen sie nicht näher untersuchten, im Destillat Phenol, Paraoxybenzoësäure und eine in heissem Wasser schwer lösliche Substanz, welche ohne Zweifel die unten beschriebene Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure gewesen ist.

Schliesslich stellte Hartmann[4]) durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf paraoxybenzoësaures Ammon, sowie auch auf Paraoxybenzoësäure selbst, einen Körper dar, welcher unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln war, aber, mit concentrirter Kalilauge gekocht, paraoxybenzoësaures Kali bildete. Er vermuthete, dass dies ein Anhydrid der Paraoxybenzoësäure sei, gewann aber durch seine Analysen keinen Aufschluss über die Zusammensetzung desselben. Desgleichen erhielt Baumann[5]), als er paraoxybenzoëäther-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **127,** 129.

[2]) Das. **127,** 137. Beide Abhandlungen finden sich auch in: „Das chemische Laboratorium der Universität Marburg, und die darin ausgeführten chemischen Untersuchungen" (Braunschweig, Frdr. Vieweg u. Sohn), Seite 415 u. 421.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **134,** 275.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **16,** 49.

[5]) Ber. Berl. chem. Ges. **11,** 1916.

schwefelsaures Kali über 250° erhitzte, neben schwefelsaurem Kali eine gelbe Substanz, welche er für ein Anhydrid der Paraoxybenzoësäure hielt, ohne sie eingehender zu prüfen.

Vorliegende Arbeit entsprang der Absicht, zu untersuchen, ob bei der Destillation von Paraoxybenzoësäure eine glatte Zersetzung in Phenol und Kohlensäure stattfindet, beziehentlich, welches die ausserdem bei diesem Vorgange auftretenden Produkte sind. Verfasser hat schon früher mitgetheilt[1]), dass hierbei nur die eine Hälfte der Paraoxybenzoësäure in Phenol und Kohlensäure, die andere in Anhydrid und Wasser zerfällt.

Herr Prof. Kolbe hatte die Güte, mir mehrere Kilo von der, in der Fabrik des Herrn Dr. v. Heyden dargestellten, schon ziemlich reinen Paraoxybenzoësäure zur Verfügung zu stellen, so dass ich in den Stand gesetzt war, den Verlauf jenes Vorganges in seinen Einzelnheiten einer gründlichen, experimentellen Untersuchung zu unterwerfen.

Erwärmt man chemisch reine Paraoxybenzoësäure im Metallbade, so schmilzt sie zu einer nur wenig gelb gefärbten Flüssigkeit, welche erst über 300° anfängt, Kohlensäure zu entwickeln. Sie scheint dann zu kochen. Phenol und Wasser destilliren ab. Das entweichende Gas wird bis zu Ende der Operation von Kalilauge vollständig absorbirt. Die kochende Säure trübt sich plötzlich. Eine weissliche Flüssigkeit beginnt, sich auf dem Boden der Retorte anzusammeln und nimmt mehr und mehr an Volum zu. Man lässt während dem die Temperatur des Metallbades allmählich bis gegen 350° steigen. Dann erstarrt schliesslich der Retorteninhalt zu einer gelblich weissen, amorphen, blasigen Masse, welche dem Salicylid und dem Glykolid höchst ähnlich ist, und welche ich daher Paraoxybenzid nennen will.

I. Paraoxybenzid: $C_7H_4O_2$.

Der auf die eben beschriebene Weise erhaltene Rückstand wird fein zerrieben und mit absolutem Alkohol aus-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **25**, 525.

gekocht, bis dieser bei reichlicher Verdünnung mit Wasser sich kaum noch trübt. Das nun reine Paraoxybenzid trocknet man bei 150°.

Die Analyse des so erhaltenen Pulvers gab folgende, unter 1. angeführte Zahlen:

1) 0,2165 Grm. gaben 0,5540 Grm. CO_2 und 0,0740 Grm. H_2O.
2) 0,2320 „ „ 0,5960 „ „ „ 0,0785 „ „

Berechnet für $C_7H_4O_2$.		Gefunden. 1.	2.
C =	70,00 %	69,84	70,10
H =	3,33 „	3,79	3,75

Da das Paraoxybenzid weder schmilzt, noch unverändert in Lösung gebracht und so krystallisirt erhalten werden kann, so wurde folgender Weg eingeschlagen, um nachzuweisen, dass die Substanz ein chemisches Individuum und nicht etwa ein Gemenge ist. 50 Grm. davon wurden mit starkem Barytwasser gekocht und 20 Grm. dadurch zerstört. Der Rückstand wurde mit kochendem Wasser und heisser Salzsäure bis zur Entfernung allen Baryts ausgewaschen, getrocknet, mit absolutem Alkohol ausgezogen und abermals scharf getrocknet. Die Analyse gab die unter 2. angeführten Zahlen, welche mit den zuerst erhaltenen übereinstimmen, so dass man Ursache hat, das Paraoxybenzid als einheitliche Substanz anzusehen.

Um Paraoxybenzid in grösserer Menge darzustellen, trocknet man die durch Umkrystallisiren gereinigte Paraoxybenzoësäure auf dem Wasserbade zur Entfernung des Krystallwassers und destillirt in Portionen von 100—200 Grm., zweckmässig in geräumigen Kochflaschen mit seitlich gebogenem, weiten Halse. Die Erwärmung geschieht am besten über einem Gasofen in dem aufsteigenden, heissen Luftstrome, mit der Vorsicht, dass der Kolben mindestens drei Finger breit über die Flammen zu stehen kommt. Die nicht absolut reine Paraoxybenzoësäure beginnt schon bei 220° sich zu zersetzen und bei 260° ist die Kohlensäureentwicklung in vollem Gange, ohne dass, was nur bei ungenügend gereinigter Paraoxybenzoësäure geschieht, ein Aufschäumen stattfindet. Die Temperatur steigt nun allmählich bis über 300°.

Das Destillat condensirt man in einer vorgelegten, weiten Glasröhre, deren unteres Ende in einem Becherglase steht, und behandelt es weiter, wie im III. Abschnitt dieser Abhandlung angegeben ist. Nach beendeter Destillation zerschlägt man die Kochflaschen, zerreibt und siebt gleichmässig fein die darin enthaltenen Kuchen, zieht das Pulver mit heissem, absolutem Alkohol bis zu dem oben bezeichneten Punkte aus und trocknet scharf. Man erhält so etwa 33 % der angewandten Paraoxybenzoësäure an reinem Paraoxybenzid.

Dasselbe ist ein weisses, amorphes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Es schmilzt nicht, zersetzt sich unter Verkohlung über 350°. Im Probirröhrchen rasch erhitzt, giebt es zum Husten reizende Dämpfe aus.

Durch concentrirte, kochende Kalilauge wird es vollständig in Paraoxybenzoësäure übergeführt, von Natronlauge schwieriger, von Ammoniak und kohlensaurem Natron kaum angegriffen. Wird es in kochendem Alkohol zwei Tage lang mit Salzsäuregas behandelt, so erleidet es keine Veränderung. Auch kochende verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein. Erhitzt man es damit im Einschmelzrohr auf 200°, so zerfällt es glatt in Kohlensäure und Phenol. Bei etwas niederer Temperatur und kurzer Einwirkung findet man zuweilen noch Krystalle von Paraoxybenzoësäure. Diese entsteht also zuerst unter Aufnahme von Wasser,

$$C_7H_4O_2 + H_2O = C_7H_6O_3,$$

dann spaltet sie sich in Phenol und Kohlensäure.[1])

Paraoxybenzoësulfonsäure: $C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ COOH \\ SO_2OH \end{matrix}\right\}OH.$

Erwärmt man Paraoxybenzid mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so löst es sich unter Bildung derselben Paraoxybenzoësulfonsäure, welche auch aus Paraoxybenzoësäure selbst durch gleiche Behandlung entsteht. Man trägt in fünf Theile warmer Schwefelsäure einen Theil Paraoxybenzid, beziehentlich entwässerte Paraoxybenzoësäure,

[1]) Graebe, Ann. Chem. Pharm. **139**, 143.

ein und digerirt den dicken Brei auf dem Wasserbade, bis sich eine Probe davon in Wasser löst. Fügt man nun unter Umschütteln Wasser so lange hinzu, bis alles gelöst ist, so krystallisirt beim Erkalten die Paraoxybenzoësulfonsäure in gut ausgebildeten rhombischen Tafeln.[1])

Man saugt den grössten Theil der Schwefelsäure ab, löst, um das Barytsalz darzustellen, den Rückstand in viel heissem Wasser, neutralisirt mit Baryt und filtrirt heiss. Das Barytsalz krystallisirt beim Erkalten aus, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich, und setzt sich daraus in farblosen, stark glänzenden, schräg abgeschnittenen Prismen ab. Es hat die Zusammensetzung:

$$(C_6H_3)_2\left\{\begin{matrix}(SO_3)_2\,Ba\\(CO_2)_2\,Ba\end{matrix}\right\}(OH)_2 + 8H_2O.$$

Sieben Moleküle Wasser entweichen daraus leicht bei 120°—130°, das achte noch nicht bei 190°, wo das Salz sich schon zu zersetzen beginnt. Von den folgenden beiden Analysen wurde die erste mit dem aus Paraoxybenzid, die zweite mit dem aus Paraoxybenzoësäure dargestellten Barytsalz der Sulfonsäure ausgeführt.

1) 1,4050 Grm. verloren bei 160°—170° 0,2100 Grm. Wasser.
2) 3,8390 „ „ „ 120°—130° 0,5685 „ „
„ 160°—170° 0,5735 „ „

1) 0,7710 Grm. gaben 0,4275 Grm. $BaSO_4$.
2) 0,5745 „ „ 0,3145 „ „

Berechnet		Gefunden.		
für $C_{14}H_8S_2O_{12}Ba_2 + 8aq.$		1.	2.	
H_2O für 7 Mol.	= 14,82 %	14,95	14,81	14,94
Ba	= 32,24 „	32,25	32,18	

Aus dem Barytsalz wird das Silbersalz durch Zersetzung mit schwefelsaurem Silber erhalten. Es krystallisirt aus dem eingedampften Filtrat in undeutlichen, derben, etwas gebräunten Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten.

---

[1]) Auch die Oxybenzoësäure und Salicylsäure werden schon durch englische Schwefelsäure in Sulfonsäuren übergeführt. Die Oxybenzoësäure bildet, wie die Paraverbindung, ein sehr schwer lösliches, saures Kalisalz, welches in gut ausgebildeten, sechseckigen Blättchen ausfällt.

Analyse des bei 110° getrockneten Silbersalzes:

0,4045 Grm. gaben 0,2020 Grm. Ag.

Berechn. für $C_7H_4SO_6Ag_2$.	Gefunden.
Ag = 50,00 %	49,94

Es ist also Paraoxybenzoësulfonsäure durch unmittelbare Vereinigung von Schwefelsäure mit Paraoxybenzid, gemäss folgender Gleichung entstanden:

$$C_7H_4O_2 + SO_4H_2 = C_7H_6SO_6.$$

Als eine für die Paraoxybenzoësulfonsäure charakteristische Reaction erkannte ich die Bildung eines in kaltem Wasser noch schwerer, als cremor tartari, löslichen, sauren Kalisalzes, welches sehr gut dazu dienen kann, die Sulfonsäure von Schwefelsäure zu befreien. Man löst zu diesem Zwecke ohne weiteres den, nach der Einwirkung von Schwefelsäure auf Paraoxybenzoësäure erhaltenen Brei in dem zehnfachen Volum Wasser und fügt so lange starke Kalilauge hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, wobei die Flüssigkeit stark sauer bleiben muss. Man lässt mehrere Stunden zur Abkühlung und völligen Ausscheidung des Salzes stehen. Dann wird die verdünnte Schwefelsäure abfiltrirt, und das Salz aus heissem Wasser, worin es ziemlich löslich ist, umkrystallisirt. Aus einer zweihundertfach verdünnten Lösung der Paraoxybenzoësulfonsäure entsteht durch Zusatz von Schwefelsäure und etwas Kalilauge bald eine Trübung, dann eine Ausscheidung des Kalisalzes in Krystallen. Man erhält so die Paraoxybenzoësulfonsäure leicht in der handlichen Form eines Kalisalzes, welches unmittelbar dazu dienen kann, daraus durch Schmelzen mit Kali Protocatechusäure darzustellen. Suspendirt man es in Wasser und fügt so viel Kalilauge hinzu, als zur Lösung erforderlich ist, so erhält man das neutrale Salz, welches mit den Chloriden der Erdmetalle oder schweren Metalle deren paraoxybenzoësulfonsaure Salze als krystallinische Ausscheidungen liefert.

Das saure paraoxybenzoësulfonsaure Kali krystallisirt aus einer dünnen, warmen, wässrigen Lösung in quadratischen Prismen und Tafeln, bei grosser Verdünnung in rechteckigen, quer gerieften Blättchen.

Analyse des lufttrocknen Salzes:

1,3590 Grm. gaben bei 150° 0,0880 Grm. Wasser ab.
0,6085 „ des wasserfreien Salzes gaben 0,2045 Grm. K_2SO_4.

Berechn. für $C_7H_5SO_6K + H_2O$.			Gefunden.
H_2O	=	6,57 %	6,48
K	=	14,23 „	14,08

Die aus Paraoxybenzid, wie aus Paraoxybenzoësäure dargestellten Sulfonsäuren liefern beide dasselbe charakteristische Kalisalz. Auch werden beide, sowie ihre Salze, durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt, durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge nicht verändert, durch Schmelzen mit Aetzkali aber in Protocatechusäure übergeführt, welche in Nadeln aus Wasser krystallisirt, in Benzol unlöslich ist, mit Eisenchlorid, gewöhnlicher und ammoniakalischer Silberlösung und Bleizucker die charakteristischen Reactionen zeigt und gegen 197° schmilzt.

Die durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Paraoxybenzoësäure dargestellte Paraoxybenzoësulfonsäure zeigt die gleiche Reaction mit Eisenchlorid und giebt mit Aetzkali geschmolzen auch Protocatechusäure.[1]) Jedoch finden nach der citirten Abhandlung einige kleine Differenzen statt, so dass die Identität beider Säuren noch nachzuweisen bleibt.

Phenylparaoxybenzoësäurephenyläther,

$$C_6 \begin{cases} H_4 \\ COOC_6H_5 \end{cases} OC_6H_5.$$

Wird Paraoxybenzid in einer Retorte über freiem Feuer rasch erhitzt, so verkohlt es fast vollkommen, und nur wenig unreines Phenol geht über. Ein ziemlich einheitliches, krystallisirbares Destillat erhält man dagegen auf folgende Weise. Man bringt in eine Retorte von 50 Ccm. Inhalt 20 Grm. Paraoxybenzid und leitet durch das Pulver vermittelst einer schwer schmelzbaren, von einer Metallhülse umgebenen Röhre einen langsamen Strom von Kohlensäure. Dann taucht man die Retorte in ein Metallbad und macht die Metallhülse rothglühend. Die durchstreichende Kohlensäure wird hier-

[1]) Kölle, Ann. Chem. Pharm. **164**, 154.

durch auf 170°—200° vorgewärmt. Bis 350° bleibt das Paraoxybenzid fast unverändert. Während die Temperatur des Metallbades sehr langsam auf 400° gesteigert wird, bilden sich in der Retorte Dämpfe, welche im Halse zu einer weichen, weissen Masse erstarren. In der Retorte bleibt viel Kohle zurück.

Man sammelt eine Anzahl so gewonnener Destillate, krystallisirt einmal aus absolutem Alkohol, wodurch das Oel entfernt wird, dann aus Eisessig, um eine geringe Menge in kaltem Eisessig schwer löslicher Substanz zu entfernen. Man versetzt die Eisessiglösung mit viel Wasser und krystallisirt den flockigen Niederschlag aus 30proc. Alkohol um. Man erhält so weisse, fettglänzende Schüppchen, welche bei 73° bis 78° schmelzen, in hoher Temperatur, ohne zu sieden, sich unverändert verflüchtigen und dabei angenehm nach Phenyläther riechen. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser.

Analyse der bei 50° getrockneten Substanz:

1) 0,2170 Grm. gaben 0,6250 Grm. CO_2 und 0,0995 Grm. H_2O.
2) 0,2960 „ „ 0,8510 „ „ „ 0,1325 „ „

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3$.	Gefunden. 1.	2.
C	= 78,62 %	78,60	78,44
H	= 4,83 „	5,10	4,97

Folgende Versuche lassen die Substanz als Phenylparaoxybenzoësäurephenyläther: $C_6\begin{cases} H_4 \\ COOC_6H_5 \end{cases}OC_6H_5$ erkennen.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali, sowie durch einstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird sie in Phenol und eine Säure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_3$ gespalten. Versucht man jene Substanz zu ätherificiren, so wird Phenol abgespalten und ein flüssiger Aethyläther gebildet, aus welchem durch Verseifen mit Kalilauge, Ansäuern, Extrahiren mit Aether wiederum die Säure $C_{13}H_{10}O_3$ gewonnen wird. Diese erhält man aus Chloroform in sargähnlichen Prismen gut krystallisirt, welche auch in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 159,5° schmelzen.

Analyse der bei 120° getrockneten Säure:

0,3465 Grm. gaben 0,9250 Grm. CO_2 und 0,1505 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_{13}H_{10}O_3$.		Gefunden.
C	= 72,89 %	72,81
H	= 4,67 „	4,82

Diese Säure bildet einen flüssigen Aethyläther und mit Alkalien gut krystallisirende Salze. Durch anhaltendes Kochen mit Essigsäureanhydrid wird sie nur schwer und theilweise in ein gemischtes Säureanhydrid übergeführt, welches aus Weingeist in Nadeln von 88° Schmelzpunkt krystallisirt und durch Kochen mit Natronlauge wieder in die Säure zurückverwandelt wird. Aus den Mutterlaugen erhält man unveränderte Säure vom Schmelzpunkt 159°.

Schmilzt man einen Theil dieser Säure mit vier Theilen krystallisirtem Aetzbaryt und erhitzt mässig unter Umrühren, bis alles Krystallwasser verjagt ist, bringt dann schnell das innige Gemenge in eine Retorte und erhitzt im Metallbade auf 350°, so destillirt ein farbloses, öliges, stark lichtbrechendes Liquidum über, welches chemisch reiner Phenyläther ist. In Kältemischung krystallisirt er in langen Nadeln, welche bei 27°—28° schmelzen und den charakteristischen Geruch nach Geranium besitzen. Der geschmolzene Phenyläther krystallisirt auch bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit einem Phenylätherkrystall in besonders schönen, langen, breiten, vierseitigen Prismen. Löst man ihn in wenig Schwefelkohlenstoff und lässt unter Abkühlung Brom hinzutropfen, so erstarrt bald das Ganze. Durch Umkrystallisiren aus 90grädigem Alkohol erhält man den Dibromphenyläther in schönen Krystallblättern vom Schmelzpunkt 59°.[1])

Analyse der bei 30° getrockneten Substanz:

0,2640 Grm. gaben 0,3015 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_8Br_2O$.		Gefunden.
Br	= 48,78 %	48,60

Der nach der Destillation hinterbliebene Rückstand

[1]) Hoffmeister, Ann. Chem. Pharm. **159**, 200. — Merz und Weith, Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 189.

braust mit Säuren stark auf. Es hat also eine Spaltung der Säure $C_{13}H_{10}O_3$ in Kohlensäure und Phenyläther stattgefunden, ähnlich wie Anissäure unter gleichen Umständen in Kohlensäure und Anisol zerfällt. In dem barythaltigen Rückstande war aber eine geringe Menge Phenol und Paraoxybenzoësäure vorhanden, so dass man berechtigt ist, anzunehmen, dass die Säure $C_{13}H_{10}O_3$ von 159,5° Schmelzpunkt ein carboxylirter Phenyläther, und zwar Phenylparaoxybenzoësäure ist; das heisst: Paraoxybenzoësäure, in welcher Phenyl das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls vertritt. Dies wird durch folgende Formel veranschaulicht:

$$C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ COOH \end{matrix}\right\}OC_6H_5.$$

Paraoxybenzid giebt demnach, der trocknen Destillation unterworfen, Phenylparaoxybenzoësäurephenyläther,

$$C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ COOC_6H_5 \end{matrix}\right\}OC_6H_5,$$

und es sei noch besonders erwähnt, dass dasselbe Produkt, nur weniger rein, auch ohne Anwendung eines Kohlensäurestromes erhalten wird.

Julin's Chlorkohlenstoff: C_6Cl_6.

Destillirt man Paraoxybenzid im Chlorstrome auf dieselbe Weise, wie vorhin mit Kohlensäure beschrieben wurde, nur dass man gleiche Theile Paraoxybenzid und gepulverten Bimsstein mischt, um dem Chlor eine möglichst grosse Oberfläche darzubieten, so geht eine sehr geringe Menge eines Oels in die Vorlage über. Dasselbe riecht stechend und ist ein Gemenge chlorhaltiger Substanzen, für deren Trennung und Untersuchung die entstandene Quantität nicht ausreicht. Ausserdem sublimiren reichlich glänzende, lange Nadeln, welche, mehrere Male aus Benzol umkrystallisirt, völlig geruchlos, durch Reiben stark elektrisch werden und bei 222° schmelzen. Sie sublimiren leicht und schön, sind in kaltem Alkohol kaum, in heissem wenig, in Aether leichter, in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Das sind die Eigenschaften von Julin's Chlorkohlenstoff.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

0,1500 Grm. gaben 0,1405 Grm. CO_2 und 0,0030 Grm. H_2O.
0,1445 „ „ 0,4345 „ AgCl.

Berechnet für C_6Cl_6.		Gefunden.
C	= 25,26 %	25,53
H	= — „	0,22
Cl	= 74,73 „	74,26

Die Bildung des Sechsfach-Chlorbenzols aus Paraoxybenzid beweist, dass dieses unter der Einwirkung von Chlor eine tief eingreifende Zersetzung erleidet.

Paraoxybenzonitril: $C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ CN \end{matrix} \right\} OH$.

Ammoniak wirkt schon bei 250° heftig auf das mit Bimsstein gemengte Paraoxybenzid ein. In die Vorlage geht ein gelbliches Oel über, welches bald krystallinisch erstarrt. Das Destillat löst sich in heissem Wasser unter Ausgabe von Ammoniak, welches in molecularer Verbindung mit Phenol vorhanden ist. Aus dieser ammoniakalischen Lösung zieht Aether Phenol und einen Theil unreines Paraoxybenzonitril aus. Die ammoniakalische Flüssigkeit säuert man an, wobei sie aufbraust, und erhält nun durch Ausziehen mit Aether reines Paraoxybenzonitril, welches, nachdem der Aether abgedampft ist, mit warmem Wasser aufgenommen, mit Thierkohle aufgekocht wird und beim Abkühlen des Filtrates in grossen rhombischen Tafeln ausfällt, brennend schmeckt und bei 112°—113° schmilzt. Mit Kali gekocht giebt es Ammoniak aus und wird in Paraoxybenzoësäure übergeführt.[1]) Dasselbe wurde mit einer von Hartmann dargestellten Probe verglichen. Beide Substanzen waren durchaus identisch.

Analyse des bei 80° getrockneten Nitrils:

0,2370 Grm. gaben 23,5 Ccm. Stickstoff bei 753 Mm. Barometerstand und 9°.

Berechnet für C_7H_5ON.		Gefunden.
N	= 11,76 %	11,81

Aus Paraoxybenzid und Ammoniak bildet sich demnach

[1]) Hartmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] **16**, 55.

unter Abspaltung von Wasser Paraoxybenzonitril: $C_7H_4O_2 + NH_3 = H_2O + C_7H_5ON$. Das frei werdende Wasser führt einen anderen Theil Paraoxybenzid in Paraoxybenzoësäure über, welche sich bei der hohen Temperatur in Gegenwart von Ammoniak in Kohlensäure und Phenol zerlegt[1]), so dass kohlensaures Ammon und Phenolammon entstehen.

Im Anschluss an diesen Versuch wurde noch experimentell der Nachweis geführt, dass Paraoxybenzid, mit überhitztem Wasserdampf destillirt, bei 250° Paraoxybenzoësäure liefert, welche, unter theilweiser Zersetzung in Kohlensäure und Phenol, in die Vorlage überdestillirt.

Erhitzt man Paraoxybenzid in gleicher Weise, wie im Chlorstrome, in Salzsäuregas, schwefliger Säure oder wasserfreier Blausäure, so verkohlt es, ohne irgend ein merkliches Destillat zu liefern.

Parachlorbenzoëtrichlorid: $C_6\begin{cases} H_4 \\ CCl_3 \end{cases}Cl$.

Wird Paraoxybenzid mit Fünffach-Chlorphosphor destillirt, so erfolgt keine erhebliche Einwirkung. Wohl aber geschieht dies, wenn man einen Theil Paraoxybenzid mit fünf Theilen Fünffach-Chlorphosphor sechs Stunden lang im Einschmelzrohr auf 290°—300° erhitzt. Der Röhreninhalt ist dadurch flüssig geworden. Man destillirt Phosphoroxychlorid ab, trägt den Rückstand in kochendes Wasser ein und fügt Natronlauge hinzu, bis zur stark alkalischen Reaction. Das Oel ist dann zur Hälfte in der alkalischen Flüssigkeit gelöst, aus welcher durch Ansäuern Parachlorbenzoësäure von den unten beschriebenen Eigenschaften ausfällt. Die andere Hälfte des Oels wird mit Wasser ausgeschüttelt und mit Chlorcalciumstücken getrocknet. Die Flüssigkeit destillirt unzersetzt bei 240°—260°, verdunstet langsam an der Luft, riecht dem Chlorsalyltrichlorid sehr ähnlich und enthält auch die gleiche Menge Chlor.[2])

Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Oeles:

0,2590 Grm. gaben 0,6555 Grm. AgCl.

[1]) Smith, Journ. f. prakt. Chem. [2] **16**, 220.

[2]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **150**, 295.

Berechnet für $C_7H_4Cl_4$.	Gefunden.
Cl = 61,74 %	62,58

Das gefundene Plus an Chlor dürfte von einer Verunreinigung durch einen Chlorkohlenstoff herrühren, welcher nur bei Verarbeitung grosser Quantitäten sich durch wiederholte fractionirte Destillation wird entfernen lassen. Dass das Oel wirklich Parachlorbenzoëtrichlorid ist, wird dadurch bewiesen, dass es, mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, ähnlich wie Chlorsalyltrichlorid in Chlorsalylsäure, unter heftiger Salzsäureentwickelung in Parachlorbenzoësäure umgewandelt wird. Diese ist durch die, schon 110° unter dem Schmelzpunkte beginnende, Sublimation in langen, gleich Drehspähnen geringelten Blättchen, durch ihre Schwerlöslichkeit in kochendem Wasser, aus welchem sie beim Abkühlen in Nädelchen wieder ausfällt, und durch den Schmelzpunkt 236° gut characterisirt.

Behandelt man das oben erwähnte Gemenge von Parachlorbenzoylchlorid und Parachlorbenzoëtrichlorid nochmals mit Fünffach-Chlorphosphor, so gelingt es, fast allen Sauerstoff des Paraoxybenzids durch Chlor zu ersetzen. Die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Paraoxybenzid lässt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_7H_4O_2 + 2PCl_5 = 2POCl_3 + C_7H_4Cl_4.$$

Das Paraoxybenzid gibt sich nach seiner Entstehung, sowie nach seinem Verhalten gegen Kalilauge, verdünnte Schwefelsäure und Wasserdampf unzweideutig als Anhydrid der Paraoxybenzoësäure zu erkennen; alle damit angestellten Reactionen lassen sich mit Hülfe dieser Annahme ungezwungen erklären. Es bleibt aber noch zu erforschen, in welcher Weise diese Anhydridbildung stattgefunden hat. Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Verbindungen, welche als Muttersubstanzen des Paraoxybenzids anzusehen sind, geben hierüber Aufschluss.

II. Einfach- und Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure.[1])

Der bei der Darstellung von Paraoxybenzid durch Destillation der Paraoxybenzoësäure erhaltene Kuchen wird mit absolutem Alkohol ausgekocht. Dieser alkoholische Auszug hinterlässt, nachdem der Alkohol abdestillirt ist, eine gelbliche, schmierige Masse, aus welcher durch Auskochen mit Chloroform ein harzähnlicher Körper entfernt wird. Was Chloroform ungelöst lässt, krystallisirt man mehrere Male aus 75 Theilen kochendem, absoluten Alkohol um (von etwa ungelöster Substanz filtrirt man ab) und erhält so:

Zweifach Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure,

$$C_6\begin{cases}CO.OH\\H_4\end{cases}O\left(C_6\begin{cases}H_4\\CO\end{cases}O\left(C_6\begin{cases}H_4\\CO\end{cases}OH\right)\right).$$

Diese Formel gibt dem Gedanken Ausdruck, dass die Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure ein Derivat der Paraoxybenzoësaure ist. Fasst man die Paraoxybenzoësäure, als ein carboxylirtes Phenol auf, so wird ihre Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt: $C_6\begin{cases}H_4\\CO.OH\end{cases}OH$. Das Radical der Paraoxybenzoësäure, welches zu ihr in derselben Beziehung steht, wie Acetyl zur Essigsäure, das einwerthige Paraoxybenzoyl, hat demnach die Zusammensetzung: $C_6\begin{cases}H_4\\CO\end{cases}OH$.

Dieses einwerthige Radical vermag, wie Acetyl, das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls der Paraoxybenzoësäure zu vertreten. Es resultirt Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure: $C_6\begin{cases}H_4\\CO.OH\end{cases}O\left(C_6\begin{cases}H_4\\CO\end{cases}OH\right)$. Diese soll nachher beschrieben werden. Sie enthält, wie die Paraoxy-

[1]) Der nicht ganz correcte, weil mit der im Folgenden dargelegten Auffassung der Constitution dieser Verbindung nicht ganz im Einklang stehende Name „Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure“ ist für den unförmigen Namen Paraoxybenzoylparaoxybenzoylparaoxybenzoësäure gebraucht.

benzoësäure selbst, ein Phenolhydroxyl. Wenn dessen Wasserstoff durch Paraoxybenzoyl vertreten wird, entsteht Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure, das ist die „Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure" genannte Substanz, deren Formel oben angeführt wurde. Die im Folgenden beschriebene Verbindung hat vermuthlich diese Constitution.

Sie wird auf die oben beschriebene Weise als weisses, kaum krystallinisches Pulver erhalten, welches sich schwer in Alkohol und Aether, gar nicht in Wasser und Chloroform löst. Ein Theil Säure braucht 75 Theile kochenden, und 220 Theile kalten, absoluten Alkohol zur Lösung. — Analysen: 1. und 2. sind mit Substanzen ausgeführt, welche, wie eben angegeben, erhalten wurden; 3. und 4. mit, nach dem im nächsten Abschnitte beschriebenen Verfahren dargestellten Präparaten; getrocknet bei 130°.

1) 0,2595 Grm. gaben 0,6350 Grm. CO_2 und 0,0905 Grm. H_2O
2) 0,2180 „ „ 0,5330 „ „ „ 0,0770 „ „
3) 0,2210 „ „ 0,5400 „ „ „ 0,0760 „ „
4) 0,3830 „ „ 0,9375 „ „ „ 0,1300 „ „

Berechnet für $C_{21}H_{14}O_7$.		Gefunden.			
		1.	2.	3.	4.
C =	66,66 %	66,74	66,65	66,65	66,73
H =	3,70 „	3,85	3,85	3,80	3,78

Die Säure schmilzt bei 280°. Sie ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge, kohlensaurem Natron, Ammoniak. Bei längerem Stehen in alkalischer Lösung geht sie in Paraoxybenzoësäure über, während sie mit Wasser gekocht werden kann, ohne sich zu verändern. Um ihr Natronsalz darzustellen, suspendirt man sie in wenig Wasser und fügt unter Umrühren genau so viel Natronlauge hinzu, als zur Lösung erforderlich ist. Nach kurzer Zeit entsteht ein nadelig-krystallinischer Niederschlag.

Analyse des mit heissem Wasser ausgewaschenen, bei 130° getrockneten Salzes:

1) 0,1755 Grm. gaben 0,0220 Grm. Na_2CO_3.
2) 0,5300 „ „ 0,0670 „ „

Berechnet für $C_{21}H_{13}O_7Na$.	Gefunden.	
Na = 5,75 %	1.	2.
	5,41	5,50

Das Salz ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge.

Die Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure giebt, wenn man sie zu ätherificiren versucht, Paraoxybenzoësäureäther:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO_2H\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}OH\right)\right) + 3\,C_2H_5OH$$
$$= 3\,C_6\left\{\begin{matrix}COOC_2H_5\\H_4\end{matrix}\right\}OH + H_2O.$$

Wird sie mit Essigsäureanhydrid bis nahe zum Sieden des letzteren erhitzt, so entsteht eine Acetylverbindung, $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}O.C_2H_3O\right)\right)$, welche aus der erkaltenden Flüssigkeit in seideglänzenden Nädelchen krystallisirt. Man trennt vom Essigsäureanhydrid, wäscht mit heissem Alkohol aus, krystallisirt aus Eisessig um und erhält kleine, gut ausgebildete Nadeln, welche unlöslich in Chloroform, leicht löslich in Alkalien sind, bei 230° schmelzen.

Analyse der bei 130° getrockneten Säure:

0,2490 Grm. gaben 0,6000 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_{21}H_{13}O_7.C_2H_3O$.	Gefunden.
C = 65,71 %	65,70
H = 3,81 „	3,89

Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure,

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}OH\right).$$

Die Destillation der Paraoxybenzoësäure verläuft in zwei Phasen, welche durch die plötzlich eintretende Trübung der in Zersetzung begriffenen Säure getrennt sind. In der ersten Phase werden hauptsächlich Einfach- und Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure gebildet, doch auch schon eine geringe Menge Paraoxybenzid. Von dem Momente der Trübung an nimmt der Gehalt an Paraoxybenzid rasch zu.

Um Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure darzustellen, unterbricht man die Destillation, wenn die sich zersetzende

Paraoxybenzoësäure etwa 15 % an Gewicht verloren hat. Das dauert ungefähr halb so lange, als bis die Trübung beginnt. Der erstarrte Kuchen enthält Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure, welche aus Paraoxybenzoësäure neben Wasser entstanden ist:

$$2\,C_6\begin{cases}H_4\\COOH\end{cases}OH = C_6\begin{cases}H_4\\COOH\end{cases}O\left(C_6\begin{cases}H_4\\CO\end{cases}OH\right) + H_2O.$$

Der Kuchen wird zerrieben, mit Chloroform ausgekocht, um eine harzige Substanz zu entfernen, getrocknet, mit Wasser ausgekocht, um unzersetzte Paraoxybenzoësäure wegzunehmen, dann zur Lösung der Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure mit heissem 50proc. Alkohol ausgezogen. Aus dem Rückstande kann Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure von dem Paraoxybenzid durch absoluten Alkohol getrennt und, wie oben angegeben, rein dargestellt werden. Von der 50proc. alkoholischen Lösung der Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure wird der grösste Theil des Alkohols abgedunstet und die nach dem Erkalten der Lösung ausgefallene Säure aus 30grädigem Alkohol unter Entfernung des darin schwer Löslichen umkrystallisirt. Sie muss sich in wenig absolutem Alkohol lösen, aus dieser Lösung auf Zusatz von sehr viel Wasser gefällt und durch Erwärmen wiederum klar gelöst werden. Sie krystallisirt in mikroskopischen, kurzen Nadeln, schmilzt bei 261°, ist in kochendem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Phenoldämpfen verflüchtigt sie sich in geringer Menge und wird daher auch im Destillat der Paraoxybenzoësäure gefunden. Die folgende Analyse 2 wurde mit einer solchen, aus dem Destillat erhaltenen Säure ausgeführt.

Analyse der bei 130° getrockneten Säure:

1) 0,2970 Grm. gaben 0,7075 Grm. CO_2 und 0,1065 Grm. H_2O.
2) 0,4430 „ „ 1,0545 „ „ „ 0,1595 „ „

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5$.		Gefunden. 1.	2.
C	= 65,11 %	64,95	64,94
H	= 3,88 „	3,72	4,00

Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure ist in Alkalien leicht löslich, wird aber in diesen Lösungen schon in der Kälte in

kurzer Zeit in Paraoxybenzoësäure umgewandelt, ähnlich, wie Paraoxybenzoësäurephenyläther unter gleicher Bedingung in Paraoxybenzoësäure und Phenol zerfällt. Sie vermag aus einer Sodalösung, wenn man sie damit gelinde erwärmt, aber nicht kocht, Kohlensäure auszutreiben und giebt dann ein leicht lösliches Natronsalz, welches in Blättchen krystallisirt.

Analyse des bei 130° getrockneten Salzes:

0,3635 Grm. gaben 0,0675 Grm Na_2CO_3.

Berechnet für $C_{14}H_9O_5Na$.	Gefunden.
Na = 8,20 %	8,08

Aus der concentrirten Lösung des Natronsalzes entstehen auf Zusatz von Chlorbariumlösung zwei Barytsalze. Das eine fällt sofort aus, ist undeutlich krystallinisch und enthält kein Krystallwasser. Aus den Mutterlaugen krystallisirt ein anderes, mit viel Krystallwasser, in gut ausgebildeten, gerade abgeschnittenen, langen Blättchen.

Analyse 1) des bei 130° getrockneten, wasserfreien Salzes; 2) des bei 150° getrockneten, wasserhaltigen Salzes:

1) 0,5485 Grm. gaben 0,1625 Grm. $BaCO_3$.
2) 0,0725 „ „ 0,0220 „ „

Berechnet für $(C_{14}H_9O_5)_2Ba$.	Gefunden. 1.	2.
Ba = 21,05 %	20,60	21,10

Wird Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure mit Essigsäureanhydrid erwärmt, so entsteht eine Acetylverbindung, $C_6\begin{cases}H_4\\COOH\end{cases}O\left(C_6\begin{cases}H_4\\CO\end{cases}O.C_2H_3O\right)$, welche in Alkohol, Aether, Chloroform etwas, in Alkalien leicht löslich ist, aus Eisessig gut in Blättchen krystallisirt, bei 216,5° schmilzt.

Analyse der bei 130° getrockneten Säure:

0,3015 Grm. gaben 0,7095 Grm. CO_2 und 0,1140 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_{14}H_9O_5.C_2H_3O$.	Gefunden.
C = 64,00 %	64,18
H = 4,00 „	4,21

Ein zweites Acetyl lässt sich selbst durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr auf 180° nicht einführen.

Im Anschluss an die gut charakterisirten Acetylverbindungen der Einfach- und Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure wurde zur Vergleichung die Acetylparaoxybenzoësäure durch gelindes Erwärmen von Paraoxybenzoësäure mit Essigsäureanhydrid dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Chloroform, worin sie im Gegensatz zur Paraoxybenzoësäure löslich ist, gereinigt. Sie bildet grosse, silberglänzende Blätter, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem schwerer als Paraoxybenzoësäure und nicht ohne theilweise Zersetzung löslich sind, bei 185° schmelzen.

Analyse der bei 130° getrockneten Säure:

0,2900 Grm. gaben 0,6400 Grm. CO_2 und 0,1190 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_7H_5O_3 . C_2H_3O$.			Gefunden.
C	=	60,00 %	60,21
H	=	4,44 „	4,55

Diese Säure bildet mit Alkalien und Erdalkalien gut krystallisirende Salze.

Um die stufenweise Aenderung der Eigenschaften der Paraoxybenzoësäure, welche durch den Eintritt von Acetyl, beziehentlich Paraoxybenzoyl, sich vollzieht, anschaulich zu machen, ist folgendes Schema zusammengestellt. Das Zeichen P bedeutet darin Paraoxybenzoësäure, die Zeichen 2P und 3P stehen für die Namen der aus zwei, resp. drei Molekülen Paraoxybenzoësäure durch Abspaltung von Wasser entstandenen Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäuren.

	P	2P	3P
Schmelzpunkte:	210°	261°	280°
In heissem Wasser:	leicht löslich	sehr schwer lösl.	unlöslich
In absolutem Alkohol:	sehr leicht lösl.	löslich	schwer löslich
In Chloroform:	kaum löslich	kaum löslich	unlöslich
Acetylverbindungen dieser Säuren:			
Schmelzpunkte:	185°	216,5°	230°
In absolutem Alkohol:	leicht löslich	löslich	unlöslich
In Chloroform:	löslich	etwas löslich	unlöslich

Ausser der Einfach- und Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure scheinen noch andere Vielfach-Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäuren zu existiren. Darauf deuten Substanzen hin, welche ich bei Destillation von Paraoxybenzoësäure erhielt, die, ihrer ausserordentlichen Schwerlöslichkeit wegen, sich nicht isoliren lassen, durch Alkalien in Paraoxybenzoësäure zurückverwandelt werden und doch auch kein Paraoxybenzid sind. Besonders aber sprechen dafür folgende Thatsachen.

Kocht man eine neutral reagirende, concentrirte, wässerige Lösung von paraoxybenzoylparaoxybenzoësaurem Natron, so scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver aus, welches sich nur schwer durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge in paraoxybenzoësaures Natron überführen lässt.

Analyse des mit heissem Wasser ausgewaschenen, bei 130° getrockneten Pulvers:

0,5160 Grm. gaben 0,0275 Grm. Na_2CO_3.

Berechn. für $C_{56}H_{33}NaO_{17}$.	Gefunden.
Na = 2,30 %	2,31

Die Mutterlauge, aus welcher dieses Pulver ausgefallen ist, reagirt nun alkalisch, und paraoxybenzoësaures Natron ist darin enthalten, so dass die Reaction wahrscheinlich nach folgender Gleichung verläuft:

$$4\,C_{14}H_9O_5Na = C_{56}H_{33}O_{17}Na + 3\,NaOH.$$

Das frei werdende Alkali bildet zum Theil mit para oxybenzoylparaoxybenzoësaurem Natron paraoxybenzoësaures Natron. Der krystallinische Niederschlag ist demnach vielleicht Siebenfach paraoxybenzoyl-paraoxybenzoësaures Natron.

Ferner: Löst man Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure in kochendem, absolutem Alkohol, fügt das gleiche Volum kochendes Wasser hinzu und eine heisse, verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron, bis zur Neutralisation, so fällt ein weisses Pulver.

Analyse des mit heissem Wasser ausgewaschenen, bei 130° getrockneten Pulvers:

0,5315 Grm. gaben 0,0550 Grm. Na_2CO_3.

Berechn. für $C_{28}H_{17}O_9Na$.	Gefunden.
Na = 4,51 %	4,50

Aus der über dem Pulver stehenden Flüssigkeit erhält man durch vorsichtiges Abdunsten paraoxybenzoylparaoxybenzoësaures Natron krystallisirt. Der Vorgang entspricht folgender Gleichung:

$$2\,C_{21}H_{13}O_7Na = C_{28}H_{17}O_9Na + C_{14}H_9O_5Na.$$

Das ausgeschiedene Pulver ist vermuthlich Dreifach-paraoxybenzoyl-paraoxybenzoësaures Natron. Es scheinen demnach die von zwei, vier und acht Molekülen Paraoxybenzoësäure derivirenden Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäuren die beständigeren zu sein, ähnlich, wie man von der Salicylsäure überhaupt nur diesen entsprechende, aber kein anderes derartiges Derivat kennt.

Das Verhalten der paraoxybenzoylirten Paraoxybenzoësäuren steht mit der oben dargelegten Auffassung ihrer Constitution in Einklang. Um dies zu zeigen, sei die Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure als Beispiel gewählt. Ihre Reactionen werden erklärt, wenn man sie als Paraoxybenzoësäure betrachtet, in welcher der Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch Paraoxybenzoyl substituirt ist. Das veranschaulicht die Formel: $C_6\begin{cases} H_4 \\ COOH \end{cases} O\left(C_6\begin{cases} H_4 \\ CO \end{cases} OH\right)$.

Sie wird in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung schon in der Kälte in Paraoxybenzoësäure übergeführt; wenn man sie zu ätherificiren versucht, entsteht Paraoxybenzoësäureäther. Ihre weingeistige Lösung reagirt sauer und giebt, wenn man genau mit Alkali neutralisirt, ein Salz, welches nur ein Atom Metall enthält. Wird sie mit Essigsäureanhydrid erwärmt, so tritt nur ein Acetyl in die Verbindung ein.

Diese Reactionen stehen im Widerspruch mit anderen Betrachtungsweisen, nach welchen die Säure auch als Dehydrid der Paraoxybenzoësäure erscheint. Sie ist dann als ein Derivat des Diphenyls, Phenyläthers oder Benzophenons aufzufassen. Dagegen spricht ihre leichte Zersetzlichkeit in Paraoxybenzoësäure. Sie ist auch nicht das Säureanhydrid der Paraoxybenzoësäure, nämlich Paraoxybenzoyloxyd: $\left(C_6\begin{cases} H_4 \\ CO \end{cases} OH\right)_2 O$. Denn in diesem Falle werden sich gleich

leicht zwei Acetyle einführen lassen, während in der Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure nur ein Atom Wasserstoff durch Acetyl substituirbar ist. Man hat mithin Ursache, diese Substanz in dem oben angegebenen Sinne als Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure anzusprechen.

Die Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure geht aus der Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure in gleicher Weise durch Substitution von Paraoxybenzoyl hervor, wie diese aus der Paraoxybenzoësäure. Ihre Eigenschaften sind wiederum die einer leicht zersetzbaren Oxysäure. Auch in ihr kann ein Atom Wasserstoff durch Paraoxybenzoyl vertreten werden.

Diese Substitution lässt sich beliebig viele Male wiederholt denken. Doch scheinen schliesslich Carboxyl und Phenolhydroxyl ein und desselben Moleküls einer Vielfach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure sich gegenseitig unter Abspaltung von Wasser zu neutralisiren. Diese Constitution hat wahrscheinlich das Paraoxybenzid. Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, die Analyse stehen hiermit in Einklang. Auch, dass es bei der Destillation der Paraoxybenzoësäure zuletzt, und in besonders grosser Menge entsteht, spricht dafür, ihm, den nur vorübergehend und in geringer Menge gebildeten Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäuren gegenüber eine besondere Stellung anzuweisen, insofern es die Paraoxybenzoylirung zum Abschluss bringt und nicht fähig ist, noch weiterhin in gleicher Weise durch Paraoxybenzoyl substituirt zu werden. Wie viele Moleküle Paraoxybenzoësäure sich an seiner Bildung betheiligen, bleibt unbestimmt.

Unter den fetten Verbindungen entspricht ihm in seinen physikalischen, wie chemischen Eigenschaften am meisten das Glykolid, in den chemischen Eigenschaften auch das Lactid. Das Milchsäureanhydrid scheint der Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure analog constituirt zu sein.

III. Paraoxybenzoësäurephenyläther.

Das Destillat von Paraoxybenzoësäure enthält neben viel Phenol noch Wasser, Paraoxybenzoësäure, Paraoxyben-

zoylparaoxybenzoësäure; ausserdem stets auch etwas Paraoxybenzoësäurephenyläther.

Um diesen zu isoliren, entfernt man das Phenol mit Wasserdämpfen und zieht den getrockneten Rückstand mit Chloroform aus. Nur Paraoxybenzoësäurephenyläther geht in Lösung, wird durch Umkrystallisiren aus 30grädigem Alkohol, zuletzt aus Chloroform, in derben, rhombischen Tafeln erhalten, welche auch in Aether löslich, in Wasser ganz unlöslich sind, bei 176° schmelzen, in hoher Temperatur sich verflüchtigen und dabei zum Husten heftig reizende Dämpfe ausgeben. Die verdünnte alkoholische Lösung hat einen brennenden Geschmack.

Analyse der bei 130° getrockneten Substanz:

0,3335 Grm. gaben 0,8905 Grm. CO_2 und 0,1465 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$.		Gefunden.
C	= 72,90 %	72,86
H	= 4,67 „	4,89

Der Paraoxybenzoësäurephenyläther ist in Natronlauge löslich, zerfällt jedoch darin schon in der Kälte sehr bald in Paraoxybenzoësäure und Phenol. Leitet man Salzsäure durch seine kochende, alkoholische Lösung, so wird Phenol abgespalten und Paraoxybenzoësäureäthyläther gebildet.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Wärme entsteht Acetylparaoxybenzoësäurephenyläther,

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOC_6H_5\end{matrix}\right\}O(C_2H_3O),$$

welchen man vom Anhydrid befreit und dann durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. Er krystallisirt in langen Blättchen von 84° Schmelzpunkt, ist in Aether und Chloroform löslich.

Analyse der bei 50° getrockneten Substanz:

0,2115 Grm. gaben 0,5465 Grm. CO_2 und 0,0920 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_9O_3 . C_2H_3O$.		Gefunden.
C	= 70,31 %	70,49
H	= 4,69 „	4,69

Er wird von kalter Natronlauge nicht gelöst, von kochender zersetzt. Essigsäureanhydrid vermag ihn selbst bei 200° nicht höher zu acetyliren.

Die Substanz $C_{13}H_{10}O_3$ von 176° Schmelzpunkt ist also Paraoxybenzoësäurephenyläther, welcher sich vielleicht aus Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure durch Abspaltung von Kohlensäure gebildet hat:

$$C_6\begin{cases}H_4\\COOH\end{cases}O\left(C_6\begin{cases}H_4\\CO\end{cases}OH\right)-CO_2=C_6\begin{cases}H_4\\COOC_6H_5\end{cases}OH.$$

Hierfür spricht sein Verhalten, welches dem der Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure analog ist. Wie diese Säure in kalter, alkalischer Lösung, sowie auch durch Aetherification, in zwei Moleküle Paraoxybenzoësäure zerlegt wird, so der Paraoxybenzoësäurephenyläther unter gleichen Bedingungen in Paraoxybenzoësäure und Phenol.

Er ist isomer mit der vorhin beschriebenen Phenylparaoxybenzoësäure, welche bei 159,5° schmilzt und durch ihre Beständigkeit sich scharf von dem Phenyläther der Paraoxybenzoësäure unterscheidet.

Ein Versuch, diesen Aether direct aus Paraoxybenzoylchlorid darzustellen, misslang. Fünffach-Chlorphosphor bildet mit Paraoxybenzoësäure, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, ein phosphorhaltiges Säurechlorid, so dass bei der Destillation desselben mit Phenol kein Paraoxybenzoësäureäther entsteht.

Es sei noch bemerkt, dass eine früher schon auf etwas anderem Wege dargestellte Substanz[1]) auch im Verlaufe dieser Arbeit erhalten wurde. Bei der vorhin erwähnten Destillation mit Wasserdämpfen geht ein mit Phenol übersättigtes Wasser über, welches, auf etwa 3° abgekühlt, zu einem Gewirre von glänzenden, an den Enden durch Pyramidenflächen zugespitzten, oft über zolllangen, dicken Prismen erstarrt. Lufttrocken werden sie trübe und verdunsten allmählich. Sie schmelzen schon auf der Hand und sind mit Wasser krystallisirtes Phenol.

Analyse der eben lufttrocken gewordenen Substanz:

0,3510 Grm. gaben 0,9015 Grm. CO_2 und 0,2185 Grm. H_2O.

Berechn. für $2C_6H_6O+H_2O$.		Gefunden.
C	= 69,90 %	70,04
H	= 6,79 „	6,92

[1]) Calvert, Zeitschr. Chem. **1865**, S. 530.

Veranlassung zu vorstehender Untersuchung gab die Beobachtung, dass Salicylsäure, wenn man sie trocken destillirt, nicht geradeauf in Phenol und Kohlensäure zerfällt, sondern, dass noch eine dritte Substanz gebildet wird. Da jedoch immerhin die Destillation von Salicylsäure einfacher verläuft, als die der analog constituirten Paraoxybenzoësäure, so kann ein Einblick in die hierbei auftretenden Erscheinungen dazu dienen, den oben beschriebenen, complicirteren Vorgang zu erläutern und die dort gewonnenen Resultate zu stützen.

Wird chemisch reine Salicylsäure erhitzt, so beginnt schon bei 200° Zersetzung in Kohlensäure und Phenol, viel Säure geht unzersetzt über. Wenn die Temperatur des Retorteninhaltes auf 250° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage. Ein gelbliches Oel destillirt über. Man wiederholt die gleiche Operation noch mehrere Male mit der zuerst übergegangenen Säure. In der Retorte hinterbleibt schliesslich ein wenig Kohle. Man befreit die vereinten Destillate von Salicylsäure und Phenol mittelst Natronlauge. Es bleibt eine Substanz ungelöst, welche aus Alkohol gut in Prismen krystallisirt und gegen 170° schmilzt. Aus Aether, worin sie nicht gerade leicht löslich ist, krystallisirt sie beim Verdunsten des Lösungsmittels gut in grossen Nadelbüscheln. Mit Wasserdämpfen ist sie schwer flüchtig. Mit Aetzkali geschmolzen liefert sie Salicylsäure. Dies sind die Eigenschaften des Carbonylphenyläthers.[1]) Er wurde mit einer Probe aus phosphorsaurem Phenyläther und salicylsaurem Natron dargestellten Carbonylphenyläthers verglichen und identisch damit befunden.

Welche Beziehung nun zwischen dieser Substanz und Salicylsäure stattfindet, lässt sich vermuthen, wenn man erwägt, dass bei der Destillation von Paraoxybenzoësäure Paraoxybenzoësäurephenyläther entsteht. Es wird dadurch wahrscheinlich, dass auch hier, vielleicht aus salicylirter Salicylsäure unter Abspaltung von Kohlensäure, zuerst Salicylsäurephenyläther gebildet wird:

[1]) Merz u. Weith, Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 192. R. Richter, Journ. f. prakt. Chem. [2] **23**, 349.

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}OH\right) - CO_2 = C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COO\,C_6H_5\end{matrix}\right\}OH,$$

welcher in so hoher Temperatur ein Molekül Wasser abgeben und in Carbonylphenyläther übergehen kann.[1])

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COO\,C_6H_5\end{matrix}\right\}OH - H_2O = \left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}CO\Big\}O.$$

Diese Vermuthung wird durch folgenden Versuch bekräftigt. Man lässt gleiche Moleküle Salicylsäure und Fünffach-Chlorphosphor erst in der Kälte einwirken und erwärmt dann gelinde im Wasserbade. Wenn das Gemenge sich vollständig verflüssigt hat, wird es mit dem anderthalbfachen Gewichte Phenol gemischt und am Rückflusskühler erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht und die Temperatur auf 190° gestiegen ist. Destillirt man jetzt ab, so geht zuerst, bis 300°, unverändertes Phenol über. Man wechselt die Vorlage und fängt nun ein gelbliches Oel auf, bis nur noch ein geringer, verkohlter Rest in der Retorte zurückbleibt. Man kocht das Destillat mit Kalilauge, wodurch ein weisser, krystallinischer Brei ausgeschieden wird, von dem man durch Glaswolle die Lauge absaugt und schliesslich mit heissem Wasser Phosphorsäurephenyläther mechanisch entfernt. Den Rückstand erhält man aus Aether prächtig in Nadelbüscheln krystallisirt. Er schmilzt bei 173°—174° und zeigt alle oben angeführten Eigenschaften des Carbonylphenyläthers. Er ist in ziemlicher Menge entstanden. 50 Grm. Salicylsäure lieferten bei dem ersten Versuche 10 Grm. davon.

Es ist mithin sehr wahrscheinlich, dass der im Destillate von Salicylsäure vorhandene Carbonylphenyläther aus Salicylsäurephenyläther durch eine bemerkenswerthe Abspaltung von Wasser hervorgeht.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Paraoxybenzoësäure zerfällt, wenn man sie destillirt, nur

---

[1]) Die Bildung von Carbonylphenyläther aus Salicylsäureanhydrid wurde vor Kurzem beobachtet von Perkin, Ber. Berl. chem. Ges. 16, 340; Goldschmiedt, Monatsh. f. Chem. 4, 121.

zur Hälfte in Phenol und Kohlensäure. Hauptsächlich entstehen unter Abspaltung von Wasser Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäuren, zuletzt Paraoxybenzid. In geringer Menge wird hierbei stets auch Paraoxybenzoësäurephenyläther gebildet.

Das Paraoxybenzid liefert, der trocknen Destillation unterworfen, Phenylparaoxybenzoësäurephenyläther. Aus diesem kann leicht Phenylparaoxybenzoësäure gewonnen werden.

Paraoxybenzoësäure und Oxybenzoësäure können leicht vermittelst englischer Schwefelsäure in Sulfonsäuren, und diese unmittelbar in sehr schwer lösliche, saure Kalisalze übergeführt und von der Schwefelsäure getrennt werden.

Es bleibt mir noch übrig, dem Herrn Prof. Dr. Kolbe verbindlichst zu danken für die Bereitwilligkeit, mit welcher er mir grosse Quantitäten des werthvollen Materials zur Verfügung stellte, und für das fördernde Interesse, welches er, sowie nicht weniger Herr Prof. Dr. v. Meyer dieser Arbeit hat zu Theil werden lassen.

VITA.

Ich, Johannes Arthur Klepl, bin im November 1856 in Dresden geboren als Sohn des Compagniearztes Dr. Klepl, welcher 1879 als Oberstabs- und Divisionsarzt starb.

Ich habe die Realschule eines Privatinstitutes in Dresden, dann die städtische Realschule in Chemnitz besucht. Dort wurde mir zu Ostern 1875 das Zeugniss der Reife ertheilt. Nachdem ich als Einjährig-Freiwilliger gedient und das Qualificationsattest zum Officier der Reserve erhalten hatte, bezog ich behufs Studium der Naturwissenschaften zu Ostern 1876 die Universität Leipzig. Das dritte bis fünfte Semester widmete ich dem Studium der lateinischen und griechischen Sprache und legte im Anschluss hieran die Reifeprüfung auf dem hiesigen Thomasgymnasium ab. Nachdem ich dann meine naturwissenschaftlichen Arbeiten wiederum aufgenommen und insbesondere chemisch praktisch gearbeitet hatte, wurde mir zu Michaeli 1879 die Vergünstigung zu Theil, als Privatassistent des Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. Kolbe wirken zu dürfen. Ein Jahr darauf wurde ich der Vorlesungsassistent dieses Herrn und bin seit Ostern 1883 beauftragt, einen Theil der Praktikanten in dem von Herrn Prof. Kolbe geleiteten, chemischen Laboratorium der Universität zu unterrichten.

Leipzig, im Juni 1883.